

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. September 2005 (29.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/090678 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **D21H 17/34**,  
17/56, 21/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002685

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. März 2005 (14.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 013 007.8 16. März 2004 (16.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ESSER, Anton**  
[DE/DE]; Mönchswörthstr.6, 68199 Mannheim (DE).  
**BLUM, Rainer** [DE/DE]; Lissaer Weg 10, 68307  
Mannheim (DE). **KUHN, Joachim** [DE/DE]; Hans Hol-  
beinstr. 5c, 67227 Frankenthal (DE). **LEDUC, Marc**  
[CA/DE]; Mühlturnstr. 50, 67346 Speyer (DE). **HEMEL,**  
**Ralf** [DE/DE]; Dankwartstrasse 6, 67547 Worms (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-**  
**SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PAPER, PAPERBOARD AND CARDBOARD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIER, PAPPE UND KARTON

(57) Abstract: The inventive method for producing paper, paperboard and cardboard by removing interfering substance-containing water from a paper pulp in the presence of polymers containing vinylamine units whose mean molecular mass Mw is equal or greater than one million. Said method consists in preparing, at first a high-density pulp, introducing a doses quantity at least of one type polymer which contains vinylamine units and whose mean molecular mass Mw is equal or greater than one million and a degree of hydrolysis ranges from 1 to 20 mol % in the high-density pulp, in diluting said high-density pulp by adding water until a low-density pulp is obtained and in dewatering said low-density pulp. Said invention also relates to the use of homo- or copolymers of N-vinyl carboxylic acid amides having a degree of hydrolysis ranging from 1 to 20 mol % and a mean molecular mass Mw equal or greater than one million for producing paper, paperboard and cardboard in the form of an additive to the high-density pulp containing interfering substances in order to reduce deposits formed in the sieving, pressing and drying areas of paper machines.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papierstoffs in Gegenwart von Polymeren, die Vinylamineinheiten enthalten und die eine mittlere Molmasse Mw von mindestens 1 Million haben, wobei man zunächst einen Dickstoff bereitet, mindestens ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer mit einer mittleren Molmasse Mw von mindestens 1 Million und einem Hydrolysegrad von 1 bis 20 mol-% in den Dickstoff dosiert, den Dickstoff durch Zufügen von Wasser zu einem Dünnstoff verdünnt und den Dünnstoff entwässert und Verwendung von hydrolysierten Homo- oder Copolymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 20 mol-% und einer mittleren Molmasse Mw von mindestens 1 Million bei der Herstellung von Papier, Pappe oder Karton als Zusatz zu einem Störstoffe enthaltendem Dickstoff zur Verringerung von Ablagerungen in der Sieb-, Pressen- und Trockenpartie von Papiermaschinen.

WO 2005/090678 A1

## Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton

## Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papierstoffs in Gegenwart von Polymerisaten, die Vinylamineinheiten enthalten und die eine mittlere Molmasse  $M_w$  von mindestens 1 Million haben.
- 10 Aus der EP-A-0 438 707 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papierstoffs in Gegenwart von hydrolysierten Homo- und/oder Copolymerisaten des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60 % als Fixiermittel und kationischen Retentionsmitteln bekannt. Die als Fixiermittel eingesetzten Polymeren haben K-Werte nach Fikentscher
- 15 von 30 bis 150 (gemessen in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% und einer Temperatur von 25°C).

Nach dem aus der EP-A-0 438 755 bekannten Verfahren stellt man Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papierstoffs in Gegenwart von

20 Polymerisaten her, die Vinylformamid- und Vinylamineinheiten enthalten und die K-Werte nach Fikentscher von mindestens 130 (bestimmt in 5 gew.-%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-%) haben. Die mittlere Molmasse  $M_w$  der in den Beispielen eingesetzten Polymeren liegt oberhalb von 1 Million. Die Polymeren sind beispielsweise durch Hydrolyse von Homopolymerisaten

25 des N-Vinylformamids zugänglich. Der Hydrolysegrad der Polymeren beträgt weniger als 10 mol-%. Die hydrolysierten Polymeren werden als Entwässerungs-, Retentions- und Flockungsmittel einem Dünnstoff (Stoffdichte von beispielsweise 0,4 bzw. 0,5 Gew.-%) in Mengen von 0,002 bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf trockenen Papierstoff, eingesetzt.

30 Aus der WO-A-98/48112 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton bekannt, wobei man einen Störstoffe enthaltenden Papierstoff in Gegenwart eines Fixiermittels aus einem zu 25 bis 55 % hydrolysierten Homo- oder Copolymerisat des N-Vinylformamids mit einem K-Wert nach Fikentscher von 30 bis 150 (bestimmt in 1

35 gew.-%iger wässriger Lösung bei 25°C) und einem Retentionsmittel entwässert.

Obwohl die in den obengenannten Schriften offenbarten Vinylamineinheiten enthaltenen Polymeren gute Fixiermittel bzw. Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sind, treten in der Praxis bei der Verarbeitung von störstoffhaltigen Papierstoffen wie

40 gestrichenem Ausschuß, immer noch Ablagerungsprobleme in der Sieb-, Pressen- und

## 2

Trockenpartie der Papiermaschine auf. Die Papiermaschine muß dann abgestellt und gereinigt werden.

5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die genannten Ablagerungsprobleme in der Papiermaschine bei der Verarbeitung von störstoffhaltigen Papierstoffen, insbesondere bei der Wiederverwendung von gestrichenem Ausschuß, zu minimieren bzw. zu beseitigen.

10 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papierstoffs Molmasse  $M_w$  von mindestens 1 Million haben, wenn man zunächst einen Dickstoff bereitet, mindestens ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer mit einer mittleren Molmasse  $M_w$  von mindestens 1 Million und einem Hydrolysegrad von 1 bis 20 mol-% in den Dickstoff dosiert, den Dickstoff durch Zufügen von Wasser zu einem Dünnstoff  
15 verdünnt und den Dünnstoff entwässert.

Die Stoffdichte des Dickstoffs beträgt beispielsweise mehr als 2 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff. Der Hydrolysegrad der Polymeren liegt in den meisten Fällen bei  
20 3 bis 15 mol-%. Vorzugsweise geht man von einem Dickstoff mit einer Stoffdichte von 3,0 bis 6,0 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, und von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit einem Hydrolysegrad von 5 bis 12 mol-% aus. Die Stoffdichte des Dickstoffs beträgt vorzugsweise 3,5 bis 4,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff. Nach dem Zusatz mindestens eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren wird der Dickstoff durch Zuführen von Wasser in einen sog. Dünnstoff über-  
25 führt, der eine Stoffkonzentration unterhalb von 1,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, hat. Meistens liegt die Stoffkonzentration des Dünnstoffs unterhalb von 1,2 Gew.-%, beispielsweise bei 0,5 bis 1,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,6 bis 0,9 Gew.-%, jeweils bezogen auf trockenen Papierstoff.

30 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Papierstoffe eingesetzt, für deren Herstellung sämtliche Faserqualitäten oder Mischungen von Fasern in Betracht kommen. Für die Herstellung des Papierstoffs wird in der Praxis meistens Wasser verwendet, das zumindest teilweise, meistens sogar vollständig von der Papiermaschine zurückgeführt wird. Es handelt sich hierbei entweder um geklärtes oder auch ungeklärtes Sieb-  
35 wasser sowie um Mischungen solcher Wasserqualitäten. Das zurückgeführte Wasser enthält daher mehr oder weniger größere Mengen an sogenannten Störstoffen, die bekanntlich die Wirksamkeit der kationischen Retentions- und Entwässerungsmittel oder die "runnability" der Papiermaschine sehr stark beeinträchtigen, vgl. H.L. Baumgarten, Das Papier, Band 38, Heft 10 A, S. V121 bis V125 (1984).

- Diese Störstoffe kommen sowohl in löslicher als auch in unlöslicher und in kolloidaler Form vor. Lösliche Störstoffe sind dabei z.B. Huminsäuren, Ligninsulfonat, Kieselsäuren oder Holzextrakte. Unlösliche, lipophil/hydrophobe Störstoffe - sogenannte Stickies oder white-pitch - stammen beispielsweise aus Prozeßchemikalien, die bei der Papiererzeugung verwendet werden, aus Bindemitteln für das Streichen von Papier und Karton, aus Klebstoffen für die Papierverarbeitung. Beispielsweise kann es sich hierbei um Haftklebstoffe, Dispersionsklebstoffe oder um Schmelzklebstoffe handeln oder auch um Druckfarbenbindemittel oder aus Werkstoffen der Papierverarbeitung. Probleme mit der „runnability“ der Papiermaschine treten insbesondere beim Einsatz von Altpapier und bei der Rückführung von gestrichenem Ausschuß auf. Bei der Aufbereitung dieser Papierstoffe werden größere Teilchen, z.B. Teilchen mit einem Durchmesser oberhalb von 50 µm, mit Hilfe mechanischer Verfahren abgetrennt. In einem geschlossenen Wasserkreislauf einer Papiermaschine können jedoch aus kleineren Teilchen, die einen Durchmesser von unterhalb 50 µm haben und die mit Hilfe mechanischer Verfahren nicht abgetrennt werden können, infolge von Akkumulation größere Teilchen bilden. Diese sogenannte Sekundärstickiebildung führt im Papierherstellungsprozeß zu störenden Ablagerungen auf der Sieb-, Pressen- und Trockenpartie der Papiermaschine.
- Als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen kommen sämtliche dafür gebräuchlichen Qualitäten in Betracht, z.B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Einjahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemo-thermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoff kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoffe in Betracht. Vorzugsweise verwendet man ungebleichten Zellstoff, der auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet wird. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf. Zur Herstellung der Pulpen wird meistens Altpapier verwendet, das entweder allein oder in Mischung mit anderen Faserstoffen eingesetzt wird oder man geht von Fasermischungen aus einem Primärstoff und zurückgeführtem gestrichenem Ausschuß aus, z.B. gebleichtes Kiefersulfat in Mischung mit zurückgeführtem gestrichenem Ausschuß.
- Um Ablagerungen auf der Papiermaschine zu vermeiden und um die Runnability der Papiermaschine zu verbessern, dosiert man Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere, die durch Hydrolyse von Homo- und/oder Copolymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden erhältlich sind, in den Dickstoff. Vorzugsweise verwendet man als Vinylamineinheiten enthaltende Polymere hydrolysierte Homopolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 20 mol-% einsetzt. Die in Betracht kommenden Polymeren haben eine mittlere Molmasse  $M_w$  von mindestens 1 Million,

## 4

meistens von 1 bis 10 Millionen Dalton, vorzugsweise 1,5 bis 3,5 Millionen Dalton. Die Polymeren haben beispielsweise eine Ladungsdichte von 0,5 bis 5,0, vorzugsweise 1,5 bis 3,5 meq/g. Vinylamineinheiten enthaltende Polymere sind aus dem Stand der Technik bekannt, vgl. insbesondere EP-A-0 438 755, Seite 3, Zeile 15 bis Seite 4, Zeile 20, US-A-4 421 602 sowie EP-A-0 231 901. Die Polymerisate sind erhältlich durch Homopolymerisation oder Copolymerisation von N-Vinylcarbonsäureamiden wie N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Ethyl-N-vinylformamid, N-Ethyl-N-vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylformamid, N-Methyl-N-vinylacetamid und N-Vinylpropionamid. Vorzugsweise geht man von N-Vinylformamid aus.

Als Comonomere für die Herstellung von Copolymerisaten des N-Vinylformamids eignen sich insbesondere Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylvinylether, N-Vinylpyrrolidon, Ester, Nitrile und Amide von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, insbesondere von Acrylsäure oder von Methacrylsäure sowie monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren. Die Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure leiten sich beispielsweise von Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ab. Die Copolymerisate enthalten vorzugsweise 95 bis 10 Mol-% N-Vinylformamid und 5 bis 90 Mol-% mindestens eines anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren. Bevorzugt werden hydrolysierte Polymerisate eingesetzt, die erhältlich sind durch Polymerisieren von

- (a) 100 bis 10 Mol-% N-Vinylformamid und
- (b) 0 bis 90 Mol-% Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat und/oder Maleinsäuredimethylester

und wobei aus diesen Polymeren im Anschluß an die Polymerisation 1 bis 20 mol-% der einpolymerisierten Vinylformamid-Einheiten unter Bildung von Vinylamin-Einheiten abgespalten werden. Ganz besonders bevorzugt werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hydrolysierte Homopolymerisate des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 20 mol-% und einer mittleren Molmasse  $M_w$  von mindestens 1 Million eingesetzt. Die Polymerisation der Monomeren wird üblicherweise in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren durchgeführt. Man kann die Polymeren nach allen bekannten Verfahren polymerisieren, z.B. erhält man sie durch Lösungspolymerisation in Wasser, Alkoholen, Ethern oder Dimethylformamid oder in Gemischen aus verschiedenen Lösemitteln, durch Fällungspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation (Polymerisieren einer Emulsion einer monomerhaltigen wässrigen Phase in einer Ölphase) und Polymerisieren einer Wasser-in-Wasser-Emulsion, beispielsweise bei der man eine wässrige Monomerlösung in einer wässrigen Phase löst oder emulgiert und unter Bildung einer wässrigen Dispersion eines wasserlöslichen Polymeren polymerisiert, wie beispielsweise in WO 00/27893 beschrieben.

Im Anschluß an die Polymerisation werden die Polymeren, die einpolymerisierte Einheiten von N-Vinylcarbonsäureamiden enthalten, partiell hydrolysiert. Der Hydrolysegrad der Vinylcarbonsäureamidpolymeren beträgt vorzugsweise 3 bis 15 und insbesondere 5 bis 12 mol-%. Der Hydrolysegrad entspricht dem Gehalt der Polymeren an Vinylamingruppen in mol-%. Die Hydrolyse wird vorzugsweise in Gegenwart einer Säure oder einer Base durchgeführt. Man kann die Polymeren jedoch auch enzymatisch hydrolysieren. Bei der Hydrolyse mit Säuren (z.B. Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure, Carbonsäuren wie Ameisensäure oder Essigsäure, bzw. Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren) entstehen die entsprechenden Ammoniumsalze der Polymeren, während bei der Hydrolyse mit Basen die Vinylamineinheiten der Polymeren in Form der freien Basen vorliegen. Bei der Hydrolyse von Copolymerisaten des N-Vinylformamids mit Vinylestern werden die in das Copolymerisat einpolymerisierten Vinylester-Einheiten partiell oder vollständig in Vinylalkohol-Einheiten überführt. Die Vinylamineinheiten der Polymeren können gegebenenfalls dadurch modifiziert werden, dass man sie in bekannter Weise in die Quaternierungsprodukte umwandelt, z.B. durch Umsetzung der Polymeren mit Dimethylsulfat.

Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren werden erfindungsgemäß bei der Herstellung von Papier beispielsweise in einer Menge von 0,002 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, in den Dickstoff dosiert.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von hydrolysierten Homo- oder Copolymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 20 mol-% und einer mittleren Molmasse  $M_w$  von mindestens 1 Million bei der Herstellung von Papier, Pappe oder Karton als Zusatz zu einem Störstoffe enthaltendem Dickstoff zur Verringerung von Ablagerungen in der Sieb-, Pressen- und Trockenpartie von Papiermaschinen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorteilhafterweise mindestens ein Retentionsmittel zum Dünnstoff dosiert. Als Retentionsmittel können alle hierfür beschriebenen polymeren Stoffe eingesetzt werden. So kann man beispielsweise die aus der US-A-4 421 602 bekannten partiell hydrolysierten Homopolymerisate des N-Vinylformamids als Retentionsmittel einsetzen. Der Hydrolysegrad der einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten kann 1 bis 100 % betragen. Man kann jedoch auch nicht hydrolysierte Polymerisate von N-Vinylformamid als Retentionsmittel verwenden. Solche Polymeren haben beispielsweise K-Werte von mindestens 160, vorzugsweise 180 bis 300 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

Weitere geeignete Retentionsmittel sind beispielsweise Polyacrylamide, die in nicht modifizierter Form oder in kationisch oder anionisch modifizierter Form eingesetzt werden können. Copolymerisate aus Acrylamid oder Methacrylamid werden beispielsweise durch Copolymerisieren mit Dialkylaminoethylacrylaten oder Dialkylaminoethylmethacrylaten kationisch modifiziert. Von besonderem Interesse als Retentionsmittel sind hierbei Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Dimethylaminoethylacrylat oder Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Diethylaminoethylacrylat. Die basischen Acrylate sind beispielsweise in Mengen von 5 bis 70, vorzugsweise 8 bis 40 Mol-% in den Copolymerisaten enthalten und liegen vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Die Quaternisierung kann beispielsweise mit Methylchlorid oder Dimethylsulfat erfolgen. Acrylamid und Methacrylamid können durch Copolymerisieren mit monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren auch anionisch modifiziert werden. Hochmolekulare Copolymerisate aus beispielsweise Acrylamid und Acrylsäure sind bekannte Retentionsmittel. Der Gehalt an anionischen Comonomeren in den Copolymerisaten beträgt beispielsweise 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%. Die kationisch bzw. anionisch modifizierten Poly(meth)acrylamide haben beispielsweise K-Werte von mindestens 180 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

Beispiele für kationische Retentionsmittel sind Polyethylenimine, Polyamine mit Molmassen von mehr als 50.000, Polyamidoamine, die gegebenenfalls durch Pfropfen mit Ethylenimin und anschließende Vernetzung mit beispielsweise Polyethylenglykoldichlorhydrinethern gemäß der Lehre der DE-C-24 34 816 oder mit Epichlorhydrin vernetzt sind, Polyetheramine, Polyvinylimidazole, Polyvinylimidazole, Polyvinyltetrahydropyridine, Polydialkylaminoalkylvinylether, Polydialkylaminoalkyl(meth)acrylate in protonierter oder quaternisierter Form, Polydiallyldialkylammoniumhalogenide wie insbesondere Polydiallyldimethylammoniumchlorid. Besonders bevorzugte Retentionsmittel sind die aus der oben angegebenen DE-C-24 34 816 bekannten mit Ethylenimin gepfropften und anschließend vernetzten Polyamidoamine.

Als Retentionsmittel kann man auch die aus der Literatur bekannten Mikropartikel-Systeme aus hochmolekularen Polyacrylamiden und Bentonit verwenden, wobei man dem Papierstoff zunächst ein hochmolekulares kationisches Polyacrylamid zusetzt, den Papierstoff einer Scherung unterwirft und danach Bentonit dosiert. Verfahren dieser Art sind beispielsweise Gegenstand der EP-A-0 235 893 und der EP-A-0 335 575. Eine andere Reihenfolge der Dosierung von polymerem Retentionsmittel und anorganischen Partikeln wie Bentonit, ist aus DE-A-102 36 252 bekannt.

Vorzugsweise setzt man kationische Retentionsmittel ein. Die Retentionsmittel werden üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papier-

stoff, angewendet. Das Verhältnis von erfindungsgemäß zu verwendendem 1 bis 20 mol-% Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit Molmassen von > 1 Million zu Retentionsmittel beträgt beispielsweise 1:2 bis 5:1.

- 5 Außer mindestens einem Retentionsmittel kann man bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weitere übliche Produkte in den gebräuchlichen Mengen zum Dünnstoff zugeben, z.B. Leimungsmittel, Verfestiger (Naß- und Trockenverfestigungsmittel), Biozide und/oder Farbstoffe.
- 10 Sofern nichts anderes angegeben ist, bedeuten die Prozentangaben in den Beispielen Gewichtsprozent. Die Molmassen wurden durch statische Lichtstreuung bestimmt.

#### Beispiele

- 15 Folgende Polymere wurden verwendet:

PVAm 1: Polyvinylamin mit einer Molmasse von 400 000 D (hergestellt durch Hydrolyse von Poly-N-vinylformamid, Hydrolysegrad 95 mol-%)

- 20 PVAm 2: Polymer aus 30 mol-% Vinylamineinheiten und 70 mol-% N-Vinylformamideinheiten mit einer Molmasse von 400 000 D (hergestellt durch partielle Hydrolyse von Poly-N-vinylformamid)

- 25 PVAm 3: Polymer aus 10 mol-% Vinylamineinheiten und 90 mol-% N-Vinylformamideinheiten mit einer Molmasse von 2 Millionen D (hergestellt durch partielle Hydrolyse aus Poly-N-vinylformamid)

#### Beispiel 1

- 30 Auf einer Papiermaschine wurde kontinuierlich holzfreies Streichrohrpapier mit einem Flächengewicht von 150 g/cm<sup>2</sup> hergestellt. Die Zusammensetzung des Papierstoffs in der Mischbütte bestand aus 14% gebleichtem Kiefern-sulfat, 34% gebleichtem Birken-sulfat, 21% gestrichenem Ausschuß und 31% gemahlenem Calciumcarbonat, die Konzentration des Papierstoffs betrug 4%, bezogen auf trockenen Papierstoff. Die Kapazität der Papiermaschine betrug 20 t/h. Das fertige Papier enthielt ca. 18% gemahlenes Calciumcarbonat.
- 35

- Die Faserstoffe wurden der Mischbütte in getrennten Strängen zugeführt. In den Strang, in dem der gestrichene Ausschuß transportiert wurde, dosierte man nach dem
- 40 Entstipper 400 g/t PVAm 3, bezogen auf gestrichenen Ausschuß. Der in der Mischbütte



befindliche Papierstoff mit einer Stoffkonzentration von 4% wurde durch Zuführen von Wasser aus dem Papiermaschinenkreislauf zu einem Dünnstoff mit einer Konzentration von 0,8%, bezogen auf trockenen Papierstoff, verdünnt. Der Dünnstoff wurde nach Durchlaufen des Vertikalsichters kurz vor dem Stoffauflauf mit einem Retentionssystem aus 5 kg/t einer handelsüblichen kationischen Stärke (Substitutionsgrad DS = 0,03) und 800 g/t Polyaluminiumchlorid in Form einer 18%igen wässrigen Lösung versetzt. Die Maschine lief einwandfrei. Nach einer Laufzeit von einem Monat wurde die Maschine routinemäßig abgestellt und gereinigt. Die Ablagerungen auf der Maschine waren jedoch nicht so gravierend, dass man die Maschine hätte abstellen müssen.

#### Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man anstelle von PVAm 3 jetzt 400 g/t Polyaluminiumchlorid in Form einer 18%igen wässrigen Lösung in den Strang dosierte, in dem der gestrichene Ausschuß transportiert wurde. Die Laufeigenschaften der Maschine und die Qualität des hergestellten Papiers sind unbefriedigend. Die Papierproduktion musste nach einer Laufzeit der Maschine von 3 Tagen unterbrochen werden, um störende Ablagerungen auf Sieb-, Pressen- und Trockenpartie der Maschine zu entfernen.

#### Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man anstelle von PVAm 3 jetzt 400 g/t PVAm 1 in den Strang dosierte, in dem der gestrichene Ausschuß transportiert wurde. Die Laufeigenschaften der Maschine und die Qualität des hergestellten Papiers sind zwar gegenüber dem Vergleichsbeispiel 1 verbessert, jedoch musste die Papierproduktion ebenfalls nach einer Laufzeit der Maschine von 3 Tagen unterbrochen werden, um störende Ablagerungen auf Sieb-, Pressen- und Trockenpartie der Maschine zu entfernen.

#### Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man anstelle von PVAm 3 jetzt 400 g/t PVAm 2 in den Strang dosierte, in dem der gestrichene Ausschuß transportiert wurde. Die Laufeigenschaften der Maschine und die Qualität des hergestellten Papiers sind zwar gegenüber dem Vergleichsbeispiel 1 verbessert, jedoch mußte die Papierproduktion nach einer Laufzeit der Maschine von 4 Tagen unterbrochen werden, um störende Ablagerungen auf Sieb-, Pressen- und Trockenpartie der Maschine zu entfernen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papierstoffs in Gegenwart von Polymeren, die Vinylamineinheiten enthalten und die eine mittlere Molmasse  $M_w$  von mindestens 1 Million haben, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst einen Dickstoff bereitet, mindestens ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer mit einer mittleren Molmasse  $M_w$  von mindestens 1 Million und einem Hydrolysegrad von 1 bis 20 mol-% in den Dickstoff dosiert, den Dickstoff durch Zufügen von Wasser zu einem Dünnstoff verdünnt und den Dünnstoff entwässert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoffdichte des Dickstoffs mehr als 2 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, und der Hydrolysegrad der Polymeren 3 bis 15 mol-% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoffdichte des Dickstoffs 3,0 bis 6,0 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, und der Hydrolysegrad der Polymeren 5 bis 12 mol-% beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoffdichte des Dickstoffs 3,5 bis 4,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, beträgt und dass die Stoffdichte des Dünnstoffs auf eine Konzentration unterhalb von 1,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eingestellt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere einsetzt, die durch Hydrolyse von Homo- und/oder Copolymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden erhältlich sind.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Vinylamineinheiten enthaltende Polymere hydrolysierte Homopolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 20 mol-% einsetzt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens ein Retentionsmittel in den Dünnstoff dosiert.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der in den Dickstoff dosierten, Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren 0,002 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, beträgt.

9. Verwendung von hydrolysierten Homo- oder Copolymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 20 mol-% und einer mittleren Molmasse  $M_w$  von mindestens 1 Million bei der Herstellung von Papier, Pappe oder Karton als Zusatz zu einem Störstoffe enthaltendem Dickstoff zur
- 5 Verringerung von Ablagerungen in der Sieb-, Pressen- und Trockenpartie von Papiermaschinen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/002685

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D21H17/34 D21H17/56 D21H21/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 980 450 B (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 2 October 2002 (2002-10-02) page 2, line 3 - line 5 page 3, line 1 page 5, line 10 - line 11 page 5, line 35 - line 45 page 8, line 24 - line 29 -----	1-9
X	EP 0 438 755 B (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 16 March 1994 (1994-03-16) cited in the application page 2, line 22 - line 24 page 3, line 30 - line 31 page 3, line 45 - line 47 page 3, line 58 page 4, line 11 - line 14 ----- -/-	1-3, 5, 6, 8, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2005

Date of mailing of the international search report

25/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Settele, U

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/002685

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 910 701 B (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 11 October 2000 (2000-10-11) page 2, line 29 - line 30 page 3, line 8 - line 16 page 5, line 5 - line 34 page 5, line 48 - line 50 claim 1	1,5,8,9
X	US 5 720 888 A (KUO ET AL) 24 February 1998 (1998-02-24) column 1, line 15 - line 21 column 2, line 22 - line 23 column 3, line 34 - line 47 column 8, line 33 - line 43 column 9, line 29 - line 31	1,5,8,9
A	EP 0 216 387 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 1 April 1987 (1987-04-01) claims 1-7	1-9
A	EP 0 249 891 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 23 December 1987 (1987-12-23) claims 1-12	1-9
A	WO 98/48112 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; RUEBENACKER, MARTIN; NEGELE, ANTON; MAHR, NOR) 29 October 1998 (1998-10-29) cited in the application the whole document	1-9
A	EP 0 438 707 B (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 15 December 1993 (1993-12-15) cited in the application the whole document	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/002685

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0980450	B	23-02-2000	DE 19719059 A1	12-11-1998
			AT 225438 T	15-10-2002
			AU 749261 B2	20-06-2002
			AU 7648198 A	27-11-1998
			CA 2288109 A1	12-11-1998
			DE 59805810 D1	07-11-2002
			WO 9850630 A1	12-11-1998
			EP 0980450 A1	23-02-2000
			ID 22692 A	09-12-1999
			JP 2001523309 T	20-11-2001
			NO 995437 A	03-01-2000
			NZ 500879 A	25-05-2001
			US 6576086 B1	10-06-2003
			ZA 9803757 A	15-11-1999
EP 0438755	B	31-07-1991	DE 4002065 A1	01-08-1991
			AT 103023 T	15-04-1994
			CA 2034869 A1	26-07-1991
			DE 59005019 D1	21-04-1994
			DK 438755 T3	05-04-1994
			EP 0438755 A1	31-07-1991
			ES 2050350 T3	16-05-1994
			FI 910328 A	26-07-1991
			JP 2921609 B2	19-07-1999
			JP 4333698 A	20-11-1992
			NO 910283 A ,B,	26-07-1991
			US 5098521 A	24-03-1992
EP 0910701	B	28-04-1999	DE 19627553 A1	15-01-1998
			AT 196937 T	15-10-2000
			CA 2258569 A1	15-01-1998
			DE 59702462 D1	16-11-2000
			WO 9801623 A1	15-01-1998
			EP 0910701 A1	28-04-1999
			ES 2151736 T3	01-01-2001
			JP 2000514144 T	24-10-2000
			NO 990078 A	08-01-1999
			US 6132558 A	17-10-2000
US 5720888	A	24-02-1998	US 5529699 A	25-06-1996
			AT 221901 T	15-08-2002
			AU 696100 B2	03-09-1998
			AU 5712396 A	07-11-1996
			BR 9608436 A	09-03-1999
			CA 2216847 A1	24-10-1996
			DE 69622852 D1	12-09-2002
			DE 69622852 T2	05-12-2002
			EP 0821704 A1	04-02-1998
			ES 2177785 T3	16-12-2002
			JP 11504055 T	06-04-1999
			NO 974755 A	16-12-1997
			NZ 307701 A	25-02-1999
			WO 9633228 A1	24-10-1996
			US 5700893 A	23-12-1997
			US 5473033 A	05-12-1995
			US 5516852 A	14-05-1996
			US 5681912 A	28-10-1997
			ZA 9407867 A	22-05-1995

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter 1al Application No  
PCT/EP2005/002685

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0216387	A	01-04-1987	DE 3534273 A1	02-04-1987
			AT 85060 T	15-02-1993
			AU 588918 B2	28-09-1989
			AU 6311786 A	02-04-1987
			CA 1287945 C	20-08-1991
			DE 3687615 D1	11-03-1993
			EP 0216387 A2	01-04-1987
			FI 863755 A ,B,	27-03-1987
			JP 7070232 A	14-03-1995
			JP 6076450 B	28-09-1994
			JP 62074902 A	06-04-1987
			NO 863833 A ,B,	27-03-1987
			US 4880497 A	14-11-1989
			US 4978427 A	18-12-1990
			US 4774285 A	27-09-1988
EP 0249891	A	23-12-1987	DE 3620065 A1	17-12-1987
			AT 55789 T	15-09-1990
			AU 586781 B2	20-07-1989
			AU 7418387 A	17-12-1987
			CA 1287453 C	13-08-1991
			DE 3764407 D1	27-09-1990
			EP 0249891 A1	23-12-1987
			FI 872610 A ,B,	15-12-1987
			JP 2605043 B2	30-04-1997
			JP 62299600 A	26-12-1987
			NO 872454 A ,B,	15-12-1987
			NZ 220553 A	06-01-1989
			US 4772359 A	20-09-1988
WO 9848112	A	29-10-1998	ZA 8704222 A	22-02-1989
			DE 19716821 A1	29-10-1998
			AU 7429998 A	13-11-1998
EP 0438707	B	31-07-1991	WO 9848112 A1	29-10-1998
			DE 4001045 A1	18-07-1991
			CA 2034135 A1	17-07-1991
			DE 59003890 D1	27-01-1994
			EP 0438707 A1	31-07-1991
			ES 2046658 T3	01-02-1994
			FI 910206 A	17-07-1991
			JP 2895248 B2	24-05-1999
			JP 5106193 A	27-04-1993
			US 5145559 A	08-09-1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/002685

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 D21H17/34 D21H17/56 D21H21/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 980 450 B (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 2. Oktober 2002 (2002-10-02) Seite 2, Zeile 3 - Zeile 5 Seite 3, Zeile 1 Seite 5, Zeile 10 - Zeile 11 Seite 5, Zeile 35 - Zeile 45 Seite 8, Zeile 24 - Zeile 29 -----	1-9
X	EP 0 438 755 B (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 16. März 1994 (1994-03-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 22 - Zeile 24 Seite 3, Zeile 30 - Zeile 31 Seite 3, Zeile 45 - Zeile 47 Seite 3, Zeile 58 Seite 4, Zeile 11 - Zeile 14 ----- -/--	1-3, 5, 6, 8, 9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juli 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Settele, U



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/002685

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 910 701 B (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 11. Oktober 2000 (2000-10-11) Seite 2, Zeile 29 – Zeile 30 Seite 3, Zeile 8 – Zeile 16 Seite 5, Zeile 5 – Zeile 34 Seite 5, Zeile 48 – Zeile 50 Anspruch 1 -----	1,5,8,9
X	US 5 720 888 A (KUO ET AL) 24. Februar 1998 (1998-02-24) Spalte 1, Zeile 15 – Zeile 21 Spalte 2, Zeile 22 – Zeile 23 Spalte 3, Zeile 34 – Zeile 47 Spalte 8, Zeile 33 – Zeile 43 Spalte 9, Zeile 29 – Zeile 31 -----	1,5,8,9
A	EP 0 216 387 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 1. April 1987 (1987-04-01) Ansprüche 1-7 -----	1-9
A	EP 0 249 891 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 23. Dezember 1987 (1987-12-23) Ansprüche 1-12 -----	1-9
A	WO 98/48112 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; RUEBENACKER, MARTIN; NEGELE, ANTON; MAHR, NOR) 29. Oktober 1998 (1998-10-29) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-9
A	EP 0 438 707 B (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 15. Dezember 1993 (1993-12-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/002685

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0980450	B	23-02-2000	DE 19719059 A1 12-11-1998
			AT 225438 T 15-10-2002
			AU 749261 B2 20-06-2002
			AU 7648198 A 27-11-1998
			CA 2288109 A1 12-11-1998
			DE 59805810 D1 07-11-2002
			WO 9850630 A1 12-11-1998
			EP 0980450 A1 23-02-2000
			ID 22692 A 09-12-1999
			JP 2001523309 T 20-11-2001
			NO 995437 A 03-01-2000
			NZ 500879 A 25-05-2001
			US 6576086 B1 10-06-2003
			ZA 9803757 A 15-11-1999
EP 0438755	B	31-07-1991	DE 4002065 A1 01-08-1991
			AT 103023 T 15-04-1994
			CA 2034869 A1 26-07-1991
			DE 59005019 D1 21-04-1994
			DK 438755 T3 05-04-1994
			EP 0438755 A1 31-07-1991
			ES 2050350 T3 16-05-1994
			FI 910328 A 26-07-1991
			JP 2921609 B2 19-07-1999
			JP 4333698 A 20-11-1992
			NO 910283 A ,B, 26-07-1991
			US 5098521 A 24-03-1992
EP 0910701	B	28-04-1999	DE 19627553 A1 15-01-1998
			AT 196937 T 15-10-2000
			CA 2258569 A1 15-01-1998
			DE 59702462 D1 16-11-2000
			WO 9801623 A1 15-01-1998
			EP 0910701 A1 28-04-1999
			ES 2151736 T3 01-01-2001
			JP 2000514144 T 24-10-2000
			NO 990078 A 08-01-1999
US 5720888	A	24-02-1998	US 6132558 A 17-10-2000
			US 5529699 A 25-06-1996
			AT 221901 T 15-08-2002
			AU 696100 B2 03-09-1998
			AU 5712396 A 07-11-1996
			BR 9608436 A 09-03-1999
			CA 2216847 A1 24-10-1996
			DE 69622852 D1 12-09-2002
			DE 69622852 T2 05-12-2002
			EP 0821704 A1 04-02-1998
			ES 2177785 T3 16-12-2002
			JP 11504055 T 06-04-1999
			NO 974755 A 16-12-1997
			NZ 307701 A 25-02-1999
			WO 9633228 A1 24-10-1996
			US 5700893 A 23-12-1997
			US 5473033 A 05-12-1995
			US 5516852 A 14-05-1996
			US 5681912 A 28-10-1997
			ZA 9407867 A 22-05-1995

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/002685

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0216387	A	01-04-1987	DE 3534273 A1	02-04-1987
			AT 85060 T	15-02-1993
			AU 588918 B2	28-09-1989
			AU 6311786 A	02-04-1987
			CA 1287945 C	20-08-1991
			DE 3687615 D1	11-03-1993
			EP 0216387 A2	01-04-1987
			FI 863755 A ,B,	27-03-1987
			JP 7070232 A	14-03-1995
			JP 6076450 B	28-09-1994
			JP 62074902 A	06-04-1987
			NO 863833 A ,B,	27-03-1987
			US 4880497 A	14-11-1989
			US 4978427 A	18-12-1990
			US 4774285 A	27-09-1988
EP 0249891	A	23-12-1987	DE 3620065 A1	17-12-1987
			AT 55789 T	15-09-1990
			AU 586781 B2	20-07-1989
			AU 7418387 A	17-12-1987
			CA 1287453 C	13-08-1991
			DE 3764407 D1	27-09-1990
			EP 0249891 A1	23-12-1987
			FI 872610 A ,B,	15-12-1987
			JP 2605043 B2	30-04-1997
			JP 62299600 A	26-12-1987
			NO 872454 A ,B,	15-12-1987
			NZ 220553 A	06-01-1989
			US 4772359 A	20-09-1988
			ZA 8704222 A	22-02-1989
WO 9848112	A	29-10-1998	DE 19716821 A1	29-10-1998
			AU 7429998 A	13-11-1998
			WO 9848112 A1	29-10-1998
EP 0438707	B	31-07-1991	DE 4001045 A1	18-07-1991
			CA 2034135 A1	17-07-1991
			DE 59003890 D1	27-01-1994
			EP 0438707 A1	31-07-1991
			ES 2046658 T3	01-02-1994
			FI 910206 A	17-07-1991
			JP 2895248 B2	24-05-1999
			JP 5106193 A	27-04-1993
			US 5145559 A	08-09-1992